



TITLE:

ポリN-ビニルピロリドンを添加したセルロースアセテート/ポリビニルアルコール系ブレンドの相溶性

AUTHOR(S):

森, 正弘; 杉村, 和紀; 西尾, 嘉之

CITATION:

森, 正弘 ...[et al]. ポリN-ビニルピロリドンを添加したセルロースアセテート/ポリビニルアルコール系ブレンドの相溶性. 材料 2019, 68(8): 649-655

ISSUE DATE:

2019-08

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/244134>

RIGHT:

This is not the published version. Please cite only the published version.; この論文は出版社版ではありません。引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。

ポリ *N*-ビニルピロリドン を添加した セルロースアセテート/ポリ ビニルアルコール系ブレンドの相溶性†

森 政博* 杉村 和紀** 西尾 嘉之**

Addition Effect of Poly(*N*-vinyl pyrrolidone) on the Miscibility of Cellulose Acetate/Poly(vinyl alcohol) Blends

by

Masahiro MORI*, Kazuki SUGIMURA** and Yoshiyuki NISHIO**

Uniform mixing of cellulose acetate (CA) of DS (degree of substitution) = 2.18 with poly(vinyl alcohol) (PVA) was attained, by taking into consideration the hydrogen-bonding formability of both components. Blend miscibility of CA/PVA binary blends was examined by differential scanning calorimetry (DSC) as a function of the degree of saponification (Sp) of PVA. Although as-cast films of the CA/PVA blends were mostly transparent to the naked eye (i.e., optically compatible), the DSC analysis showed that the CA of DS = 2.18 was immiscible with PVA, irrespective of the Sp value. On the other hand, poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP), capable of forming a miscible monophase with CAs of DS < 2.8, was judged to be miscible with the PVAs of Sp = 19–100 mol%. Therefore, an attempt was made to compatibilize the immiscible polymer pair of CA and PVA by employing PVP as an additional component. Miscibility of the CA/PVA/PVP ternary blend was assessed by comparing the glass transition temperature (T_g) estimated by DSC with the ideal T_g value calculated from a Kwei equation. It was observed that PVP acted as a good compatibilizer for the polymer mixture of CA and PVA. Particularly, when the attractive interaction between the CA and PVA components and that between the PVA and PVP components were balanced with each other in frequency, all the three components were able to mix uniformly (i.e., totally miscible). In addition, a PVP sample of a higher molecular weight (PVP-H, M_w = 360 000) was found to be more effective as the compatibilizer relative to that of lower molecular weight (PVP-L, M_w = 24 500), due to the higher probability of intermolecular interaction of the former (PVP-H) with both CA and PVA per one polymer chain.

Key words:

Cellulose acetate, Poly(vinyl alcohol), Poly(*N*-vinyl pyrrolidone), Miscibility, Ternary polymer blend, Compatibilizer

1 緒 言

昨今の環境、資源問題への意識の高まりを背景に、生分解性や C-neutral・再生産性を有する環境調和型材料の重要性が増している。最大の産出量とクリーンな循環性を誇るセルロースについては、グルコピラノース環上の 3 つの水酸基を基点とした種々の置換反応によって、多くの誘導体が工業的に生産されている。中でもセルロースアセテート (CA) は、環境・コストの両面において優れた製造法が確立されており、置換度 (DS) に応じて光学フィルムや繊維、分離膜など様々な分野で利用されている^{1), 2)}。しかしながら、CA は熱流動温度と熱分解温度が近接しているため単独での熱加工性に難がある。

筆者らは、CA を含む汎用のセルロースエステル (CE) 類の物性改変において、「機能性ポリマーとの相溶ブレンド」に取り組んできた^{3)~5)}。熱的性質をはじめとする諸性質の改善と幅広い制御を図るには、分子レベル (数 nm オーダー) での均一混合が必須であるが、熱力学的な制

約から異種ポリマー同士は一般には相溶しがたい。相溶性の発現には、ブレンド成分間に十分な引力的相互作用が介在する必要がある。*N*-ビニルピロリドン (VP) ユニットを含有するポリマーは、CE 類と広く相溶しうる数少ないポリマーの一例であり、セルロース水酸基と VP カルボニル基間に形成される分子間水素結合が相溶化の駆動力となる^{6), 7)}。

他方、ポリビニルアセテートのケン化により得られるポリビニルアルコール (ポバール, PVA) は、セルロース水酸基と PVA 水酸基間で水素結合を形成でき、未修飾セルロース^{8)~10)} やメチルセルロース^{11), 12)} と非晶領域において良好な混和性を示す。さらに PVA は、ポリ *N*-ビニルピロリドン (PVP) と、分子間水素結合 (PVP カルボニル基-PVA 水酸基間) によって相溶する^{13)~15)}。

本研究では、示差走査熱量計 (DSC) を用いた熱分析から、CA/PVA 2 成分ブレンドと CA・PVA の共通の相溶成分である PVP を添加した CA/PVA/PVP 3 成分系につい

† 原稿受理 平成 年 月 日 Received

©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 京都大学大学院農学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502.

** 正 会 員 京都大学大学院農学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502.

て、それぞれ相溶性評価を行った。3成分系について得られた結果を、ブレンド組成を関数とした相溶マップとして整理するとともに、PVAのケン化度(Sp)ならびにPVPの分子量の影響について調査した。

2 実験

2・1 試料調製

2・1・1 試料および試薬

(株)ダイセルより供与されたCA試料(DS=2.18, 重量平均分子量 M_w =138000, 多分散度=2.4; ^1H NMRならびにゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によりそれぞれ算出)と, Spの異なる4種類の市販PVA試料(Table 1)を使用した。ここでSp値が高いほど, PVA中の水酸基が豊富に存在することを表わす。以下では, Sp= x mol%のPVA試料をPVA(x)と表記する。PVPには M_w (カタログ値)の異なる2種類, M_w =24500の低分子量試料(PVP-L)および M_w =360000の高分子量試料(PVP-H)を用いた(ともにナカライテスク(株)製)。その他の試薬については, 全て和光純薬工業(株)製あるいはナカライテスク(株)製の特級試薬を, 特に精製することなく使用した。

Table 1 Characterization of PVA samples used in this study

Sample code	Sp (mol%) ^a	M_w ^b	Source
PVA(19)	19	92000	Polysciences, Inc. ^c
PVA(43)	43	90500	Scientific Polymer Products, Inc. ^d
PVA(89)	89	24000	Nacalai Tesque, Inc. ^e
PVA(100)	99.9	77000	Kuraray Co., Ltd. ^f

^a Determined by ^1H NMR ^b Nominal value

^c Used after purification by dissolution in acetone and reprecipitation into distilled water

^d Used after purification by dissolution in ethanol and reprecipitation into distilled water

^e Used after purification by dissolution in hot water (90°C) and reprecipitation into acetone

^f Used after washing with acetone

2・1・2 ブレンドフィルムの作製

CAおよび各ビニルポリマーを, 共通溶媒である N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)あるいは N,N -ジメチルアセトアミド(DMAc)に, ポリマー濃度が1 wt%となるよう室温で溶解させた。ただし, PVA(100)はDMAc中で約130°Cに加熱しながら溶解させ, 不溶分をろ過して均一溶液とした。各ポリマー溶液を種々の重量比で混合し, 室温で1日攪拌することで, 均一な2成分あるいは3成分ブレンド溶液を調製した。得られた溶液をテフロンシャーレに流延し, 約50°Cのホットプレート上に設置したベルジャー内で減圧しながら溶媒を蒸発させて, キャスト製膜を行った。得られたフィルムは50°Cで3日間真空乾燥させた後, 四塩化炭素に1日浸漬して洗浄操作を行い, さらに105°Cで2日間真空乾燥させた。なお, それぞれの単体フィルムについても, 同様の手順で作製した。

2・2 機器測定

各試料の熱転移挙動の解析には, セイコーインスツルメンツ(株)製DSC6200/EXSTAR6000(インジウムにより

温度と熱量を校正)を使用した。アルミニウム製オーブンパンに封入した試料(約5 mg)を, 窒素気流下にて室温から240°Cまで20°C/minで昇温し, 熱履歴を消去した(1st heating)。液体窒素を用いて速やかに-50°Cまで急冷した後, 再び20°C/minで240°Cまで昇温して(2nd heating), 測定を行った。各試料のガラス転移温度(T_g)は2nd heatingにて得られたDSCサーモグラムにおけるベースラインシフトの中間点とし, 冷結晶化温度ならびに融点(T_m)はそれぞれ発熱, 吸熱ピークの頂点温度とした。

3 結果と考察

3・1 フィルムの製膜と目視観察

PVA(19), PVA(43), およびPVA(89)を用いた系ではDMFを, PVA(100)を用いたブレンド系ではDMAcをそれぞれ共通溶媒として, キャストフィルムを製膜した。

今回作製したブレンドフィルムは, CA/PVA(89)およびCA/PVA(100)ブレンドで白濁が観られた以外はいずれも透明性が高く, 光学的に良好な混和性を示した。なお, PVA(89)またはPVA(100)を用いたブレンド系においても, PVPを添加した3成分フィルムは良好な透明性を示した。ただし, PVAならびにポリビニルアセテートの屈折率 n は, それぞれ1.5214ならびに1.4665であり, Sp \approx 20–45 mol%のPVA試料の n 値はCAのデータ(1.47–1.50)と近接している¹⁶⁾。したがって, フィルムの透明性は, 数十nmスケールでの相溶性とは直結しない可能性がある。

CA含有率が30 wt%以下のフィルムはいずれも脆性が高かったが, CA含有率の増加とともにフィルム強度は向上した。さらに, PVP-H添加の3成分フィルムは, PVP-Lを添加した系と比較して, 脆性が大きく改善された。

3・2 2成分ブレンドの相溶性評価

ブレンド試料の T_g 組成依存性に基づいて, 相溶性を評価した。ポリマーの T_g は協同的なセグメント運動に由来しているため, ブレンド系について得られたサーモグラムにおいて, 各成分の T_g の中間温度域に単一の T_g を発現し, 且つその T_g が組成に応じて系統的にシフトする傾向が観られるとき, 両成分は非晶領域において20–30 nm以下のスケールで良好に相溶していると判断できる^{5), 17), 18)}。それに対して, 単体成分と同じ温度領域に組成に依存しない2つの T_g が存在する場合は, 非相溶系と判定される。

なお, CA(DS=2.18)/PVPペアは, PVPの分子量(M_w =24500または360000)に依らず, 異種分子間水素結合によって相溶ブレンドを形成する^{6), 7), 19)}。

3・2・1 CA/PVA系

Fig. 1に, CA(DS=2.18)とPVAとのブレンド系について得られたDSCサーモグラムを例示する。Sp=19および43 mol%のPVAは非晶性ポリマーであり, CAとのブレンドにおいては, 両成分に由来する2つの T_g がブレンド成分単体とほぼ同じ温度域に発現した(Fig. 1(a))。一方, 結晶性を有するPVA(100)とのブレンド系では, Fig. 1(b)に示

ように、ブレンド組成の変化に伴う PVA(100)の T_m 降下は観られず、PVA の融解エンタルピー (ΔH_m) が PVA 含有率に比例して変化した。CA の T_g (202°C) については、PVA(100)の T_m (227°C) と接近していたために組成依存性は評価できなかったものの、PVA(100)の T_g にブレンド組成に応じたシフトは観られなかった (CA/PVA(89) ブレンドについても同様)。以上の結果から、CA(DS = 2.18)/PVA 系は、PVA の Sp に依らず非相溶であると判定した。

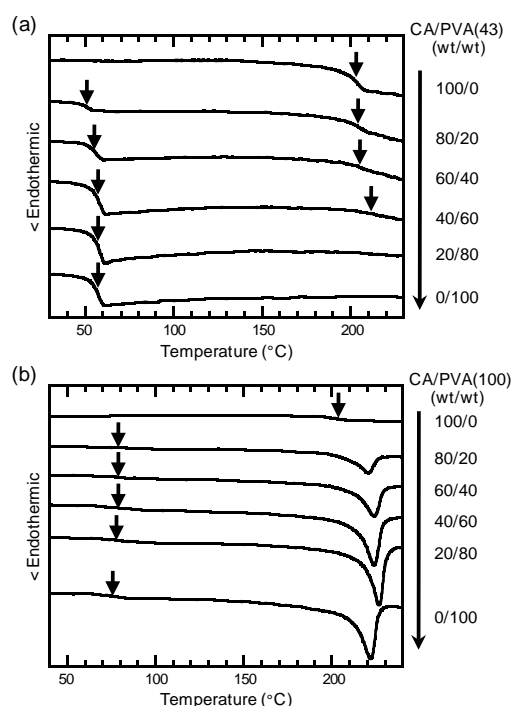


Fig. 1 DSC thermograms obtained for (a) CA/PVA(43) and (b) CA/PVA(100) blends; DS of CA was fixed at 2.18. Arrows indicate a T_g position taken as the midpoint of a baseline shift in heat flow.

3・2・2 PVA/PVP 系

$Sp = 100$ mol% の PVA は PVP と、PVP の分子量に依らず良好な相溶性を示し、PVA 水酸基と PVP カルボニル基間の水素結合が相溶化の駆動力となることが既に報告されている¹⁵⁾。本項ではさらに種々の Sp の PVA を用いて、分子間水素結合頻度の異なる PVA/PVP 系でのブレンド相溶性を調査した。

PVA/PVP-L ブレンド系について得られた DSC サーマグラムを、Fig. 2 に例示する。いずれの系においても、全ての組成域で単一の T_g が発現し、且つ組成に応じて系統的にシフトする傾向が観られた。また、結晶性の PVA(89) と PVP-L とのブレンド系においては、PVA 含有率 = 80 wt% の試料で 110°C に冷結晶化ピークが発現し、PVA/PVP = 20/80–60/40 (wt/wt) の組成域で結晶融解ピークが消失した (Fig. 2(b))。以上の結果より、PVA($Sp = 19$ –100 mol%)/PVP-L ブレンドは相溶系であると判定した。また、PVP の分子量を変えた PVA/PVP-H 系においても、PVP-L 系と同様な熱転移移動を示し、相溶系であることを確認した。

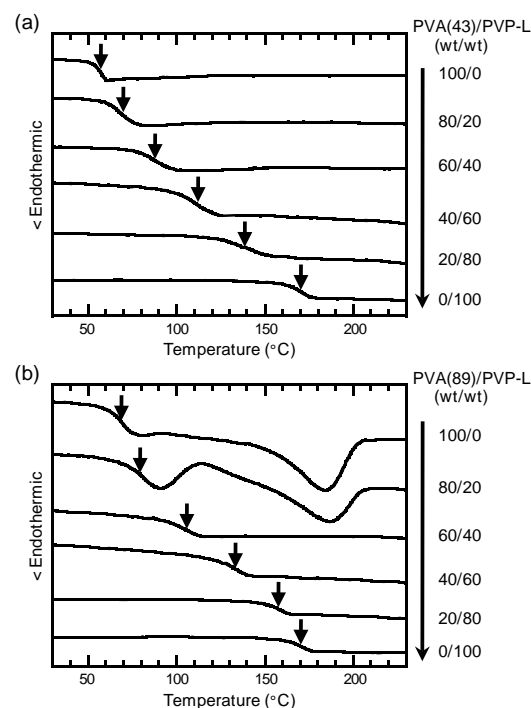


Fig. 2 DSC thermograms obtained for (a) PVA(43)/PVP-L and (b) PVA(89)/PVP-L blends. Arrows indicate a T_g position.

3・3 CA/PVA/PVP 3 成分ブレンドの相溶性評価

前述 (3・2 節) のとおり、汎用グレードであるジアセテート (DS = 2.18 の CA) と PVA は非相溶であり、両ポリマーの特性を活かした 2 成分均一ブレンド材料の設計は困難であった。そこで、共通の相溶成分である PVP を配合することで、CA・PVA 成分の均一相溶化を試みた。

3・3・1 Kwei 式を用いた相溶性評価の基準設定

CA/PVA/PVP 3 成分ブレンドの相溶状態は、DSC サーマグラムにおいて観測される T_g の“数”ならびに各ホモポリマー成分の単独 T_g 値からの“シフト幅”によって判定した。CA/PVA/PVP ブレンドで形成される相構造には、(1) CA・PVA・PVP が互いに相分離した 3 相分離構造を有する“完全非相溶系”と、PVP 成分が (2) CA あるいは PVA のどちらか一方とのみ優先混合した 2 相分離構造の“非相溶系”あるいは (3) CA および PVA の両方とそれぞれ混合した 2 相構造の“部分相溶系”、および (4) 3 成分全てが均一に混合した“全相溶系”、の 4 タイプが考えられる。それぞれの相分離状態を反映して、完全非相溶系では 3 つの T_g が、非相溶および部分相溶の場合は 2 つの T_g が、全相溶系では単一の T_g が観測される。

ダブル T_g として観測される非相溶系と部分相溶系の判別は、「PVP 成分との混合によって、CA ならびに PVA 成分の T_g が十分にシフトしているか、否か」によって行った。この際の評価基準となる T_g シフト幅としては、強い相互作用が存在する相溶系で経験的に成立する以下の Kwei 式²⁰⁾ (式(1)) から算出した理想 T_g 値と、ホモポリマー単体の T_g 値との差を用いた。

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 T_{gi} は成分 i の T_g , w_i は成分 i の重量分率, k および q は経験的に求められる非線形パラメーターであり, 右辺の第 2 項は成分間相互作用を反映している. Fig. 3 には, CA(DS = 2.18)/PVP-L および PVA(43)/PVP-L の各 2 成分相溶ブレンドにおける T_g の組成依存性を, Kwei 式を用いてフィッティングした結果の一例として示す. 本研究では, 3 成分ブレンドにおける CA・PVA 成分の各実測 T_g 値が, Kwei 式から求めた PVP 含有率 = 20 wt% における 2 成分系での理想 T_g 値と比較して, いずれも大きくシフト (CA 成分は低温側に, PVA 成分は高温側にそれぞれシフト) している場合を部分相溶, いずれか一方でもシフト幅が小さい場合を非相溶とそれぞれ判定した.

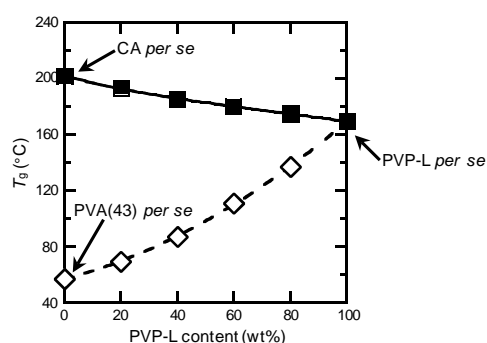


Fig. 3 Plots of T_g versus PVP-L content for the two blend series, CA(DS = 2.18)/PVP-L and PVA(43)/PVP-L. The fittings were conducted by using the Kwei equation (Eq. (1)).

3・3・2 PVP-L (低分子量) を配合した 3 成分系

Fig. 4 に, CA/PVA(43)/PVP-L 3 成分ブレンドについて得られた DSC サーモグラムを示す. 今回調査した組成域では, 3 成分が互いに相分離した完全非相溶は観られず,

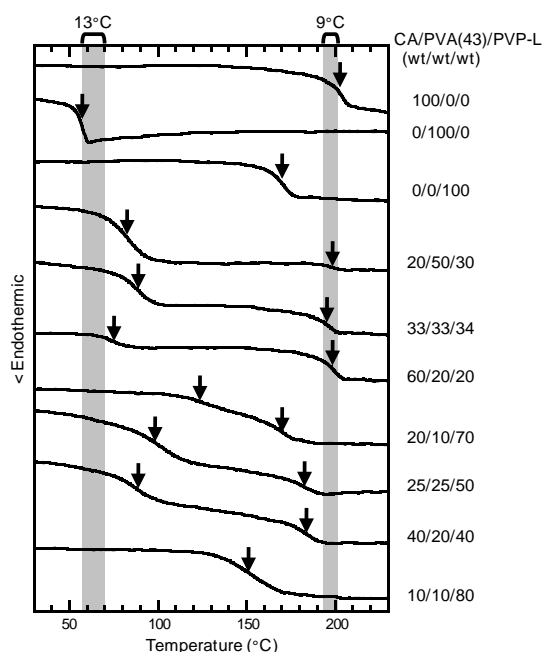


Fig. 4 DSC thermograms obtained for ternary blends of CA(DS = 2.18)/PVA(43)/PVP-L. Arrows indicate a T_g position.

PVP 成分は CA・PVA のうち少なくとも一方の成分と混合していた. T_g 組成依存性のフィッティング結果 (Fig. 3) より, 本ブレンド系では CA 由来の T_g が 9°C 以上低温側に, PVA 由来の T_g が 13°C 以上高温側にそれぞれシフトした組成を部分相溶と判定した. Fig. 4 に示すように, PVP 含有率 ≥ 33 wt% 且つ CA 含有率 ≤ 33 wt% で部分相溶となり, PVP 含有率 ≥ 80 wt% の組成で全相溶フィルムが得られた.

他の CA/PVA/PVP-L 3 成分系についても同様にして, ブレンド相溶性を評価した. 得られた判定結果を記号化 (非相溶, ✕; 部分相溶, △; 全相溶, ○) して, 各成分の重量分率 (wt%) を変数とした相溶マップにプロットした. Fig. 5 にマップの読み取り方を模式的に示し, 各ブレンド系について整理した相溶マップを Fig. 6 に示す. なお, 2 成分ブレンドにおける相溶性評価の結果 (非相溶 (✕) ならびに相溶 (●), 3・2 節参照) も, マップ辺上に併せてプロットしている. いずれの系においても, PVP 成分が CA と PVA 成分の両方と混合した部分相溶系が観られ, その領域は PVA の Sp 値に応じて変化した. 低 Sp の PVA(19)を用いた 3 成分系 (Fig. 6(a)) では, CA 含有率 < PVA 含有率の PVA リッチなブレンド組成で部分相溶領域が広く発現した. それに対して, 高 Sp の PVA 試料とのブレンド系 (Fig. 6(c)および 6(d)) においては, CA リッチな組成において多くの部分相溶系が観られた. また, 全相溶系は PVA(43)とのブレンド系 (Fig. 6(b)) においてのみ確認された.

このように, 3 成分系で部分相溶となるブレンド組成域が変化したのは, CA-PVP 間ならびに PVA-PVP 間の両相互作用のバランスが, 用いる PVA の Sp 値によって変化したためと捉えられる. すなわち, PVA の含有水酸基が少ない PVA(19)を用いた系では, PVA-PVP 間の水素結合の頻度が減少して CA-PVP 間の水素結合形成が優先されるため, CA リッチな組成 (マップ左下部) では PVA 成分は PVP と混合できない. そのため, 部分相溶性は PVA リッチな組成 (マップ右上部) での発現となる. 一方, $Sp \geq 80$ mol% の PVA を用いたブレンド系では, PVA-PVP 間の水素結合の頻度が増加するため, 十分量の CA 成分が含ま

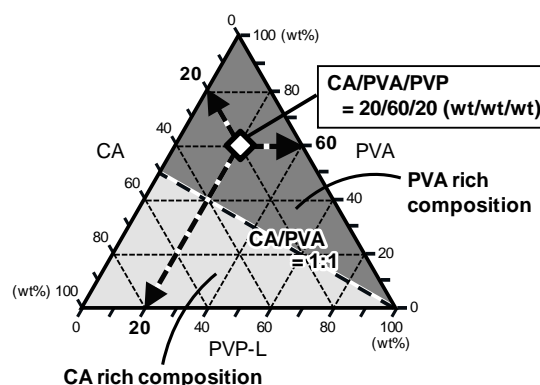


Fig. 5 Guide to a miscibility map for the CA/PVA/PVP ternary system constructed as a function of the blend composition.

れないと部分相溶化は起こらないと考えられる。CA/PVA(43)/PVP系では、PVPに対するCAおよびPVA各々の相互作用頻度のバランスが良好となったため、部分相溶領域が最大となり、且つ全相溶となるブレンド組成も観られたといえる。

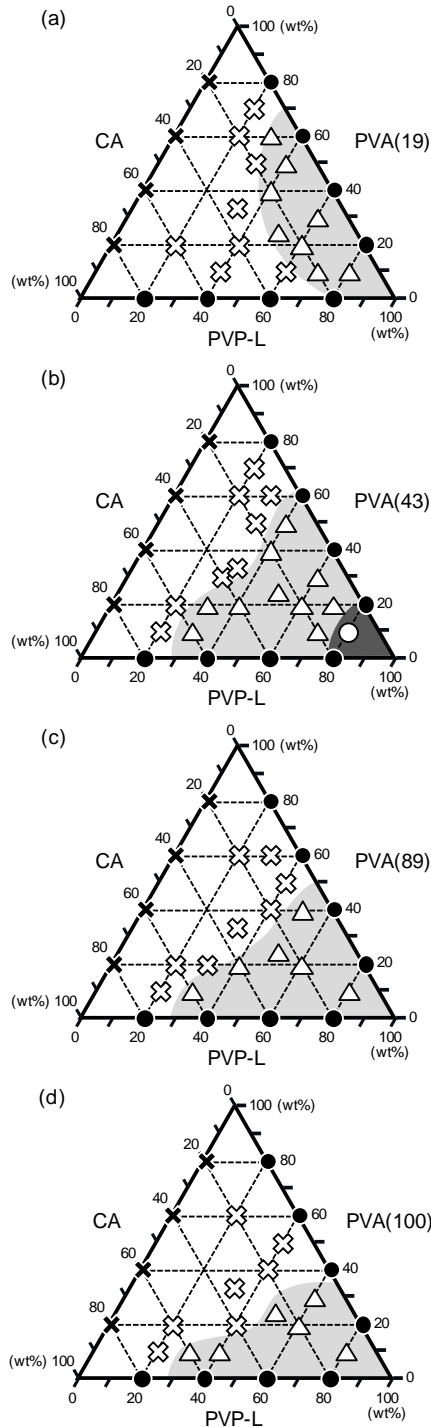


Fig. 6 Miscibility maps for four blend systems (a) CA/PVA(19)/PVP-L, (b) CA/PVA(43)/PVP-L, (c) CA/PVA(89)/PVP-L, and (d) CA/PVP(100)/PVP-L; DS of CA is 2.18. Symbols indicate whether a given set of the ternary blend is miscible (○), partially miscible (△), or immiscible (×). Other symbols • and × represent miscible and immiscible pairs, respectively, of binary blends.

3・3・3 PVP-H（高分子量）を配合した3成分系

続いて、CA/PVA/PVP-H 3成分ブレンドの相溶性を評価し、配合したPVPの分子量効果について調査を行った。

Fig. 7に、各ブレンド系について得られた相溶マップを示す。PVP-L系と同様に、部分相溶となるブレンド組成は、

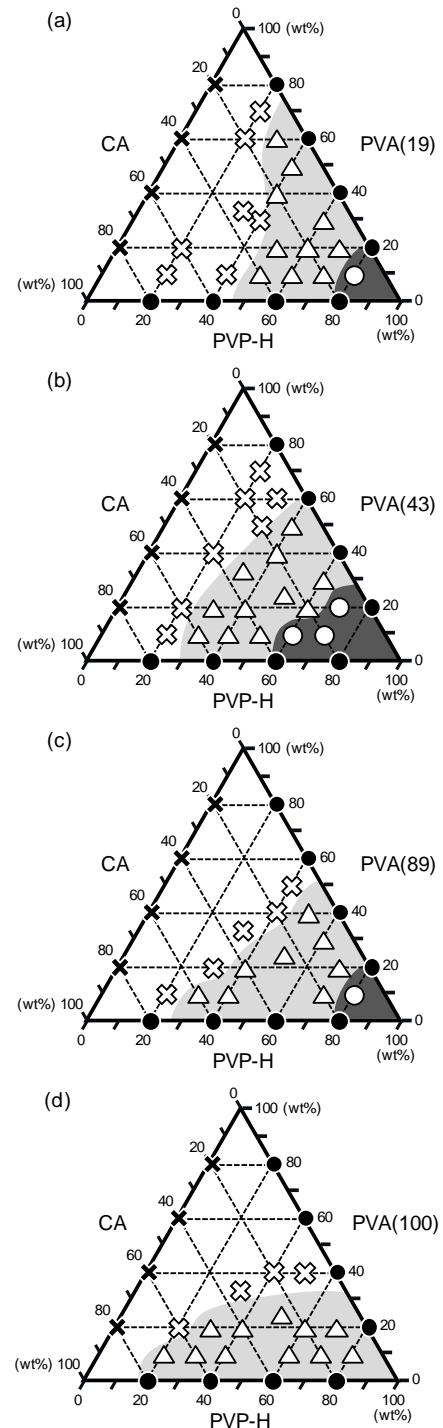


Fig. 7 Miscibility maps for four blend systems (a) CA/PVA(19)/PVP-H, (b) CA/PVA(43)/PVP-H, (c) CA/PVA(89)/PVP-H, and (d) CA/PVP(100)/PVP-H; DS of CA is 2.18. The meanings of the symbols are the same as used in Fig. 6.

低SpのPVA(19)との3成分ブレンドではPVAリッチな組成 (Fig. 7(a)) で、高SpのPVA(89)およびPVA(100)を用

いた系では CA リッチな組成 (Fig. 7(c)および 7(d)) で、それぞれ観られた。

興味深いことに、高分子量の PVP-H (PVP-L と比較して約 15 倍の M_w であり、CA ならびに PVA 成分の M_w よりも十分に大きい) を用いた場合には、3 成分ブレンドの相溶性改善が観られた。すなわち、CA/PVA/PVP-H 系における部分相溶領域は、CA/PVA/PVP-L 系よりも拡大した。Fig. 8 に模式的に示したように、分子鎖が長い PVP 成分は、1 分子鎖中で CA・PVA の両方と水素結合を形成することができるため、非相溶な 2 成分の界面接着性を向上する相溶化剤として良好に機能したと捉えられる。

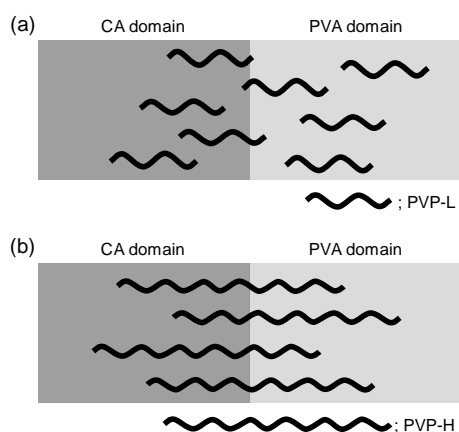


Fig. 8 Schematic representation of interfacial distribution of (a) PVP-L and (b) PVP-H chains in the ternary system of CA/PVA/PVP; the former represents an immiscible blend of CA/PVA/PVP-L, whereas the latter is an image of a partially miscible CA/PVA/PVP-H blend.

さらに、PVP(19)および PVA(89)を用いた CA/PVA/PVP-H 3 成分ブレンド系 (Fig. 7(a)と 7(c)) では、低分子量の PVP-L を添加した系 (Fig. 6(a)と 6(c)) では観られなかった全相溶領域が発現した。いずれも PVP リッチなブレンド組成 (PVP 含有率 ≥ 60 wt%) での発現であることから、CA および PVA 分子鎖間に PVP 成分が介在することで、3 成分の均一混合化が達成されたと考えられる。なお、この全相溶化は、低分子量の PVP-L を添加した系においても PVP リッチなブレンド組成 (Fig. 6(b)の CA/PVA(43)/PVP-L = 10/10/80 (wt/wt/wt)) で発現する。高分子量試料 (PVP-H) のドメイン内に CA・PVA 成分が混合した場合では、PVP 1 分子鎖の介在で CA-PVP 間ならびに PVA-PVP 間に水素結合が形成されやすいため、非相溶な 2 成分がドメイン形成することなく、分子レベルで均一混合できるブレンド組成域がさらに拡大したと捉えられる。

4 結 言

本研究では、側鎖水酸基を介して分子間水素結合をもとに形成しうるセルロースアセテート (CA, 置換度 (DS) = 2.18) とポリビニルアルコール (PVA) との均一混合化を目的として、DSC 熱分析からブレンド相溶性を評価した。とりわけ、PVA 試料のケン化度 (Sp) に応じて成分

間の水素結合形成頻度が変化することに着目して、調査を行った。

CA/PVA 2 成分ブレンドは、PVA の Sp 値に依らず非相溶であったが、共通の相溶成分であるポリ N -ビニルピロリドン (PVP) を配合することで CA/PVA 非相溶ペアの相溶化を達成しえた。なお、3 成分ブレンドの相溶性は、観測される T_g の“数”ならびに Kwei 式より算出される理想 T_g 値を基準とした“シフト幅”を指標として評価した。PVP 成分が CA・PVA 両成分とそれぞれ混合した部分相溶性 (2 相構造) を示すブレンド組成は、PVA の Sp 値に応じて変化し、CA/PVA($Sp = 43$ mol%)/PVP 系で最も広くなった。該 3 成分系では、CA-PVP 間ならびに PVA-PVP 間の水素結合形成のバランスが良好であり、3 成分全てが均一混合した全相溶ブレンド (単一相) も得られた。さらに、PVP の分子量が十分に大きい場合には、非相溶な CA/PVA ペアに対してより効果的な高分子相溶化剤として機能し、フィルムの脆性は大きく改善された。

以上の結果より、3 成分系での相溶化には CA-PVP 間と PVA-PVP 間の各相互作用頻度のバランスが重要であることが明らかとなった。現在、DS の異なる CA を用いた場合の 3 成分系でのブレンド相溶性についても系統的な調査を進めており、CA-PVP 間の水素結合形成頻度も変化させることで、より幅広いブレンド組成域で全相溶・部分相溶系が発現することを見出しつつある。なお、汎用性の高いグレードであるジアセテートと PVA とは非相溶であるが、セルロース水酸基-PVA 水酸基間での水素結合形成は可能である^{8)~12)}。DS のより低い CA を用いれば、CA/PVA 2 成分ブレンドの相溶化を達成できる可能性があり、今後の課題である。

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP25892017, JP26252025 の助成を受けて実施した。

参 考 文 献

- 1) K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton and D. Tindall, “Advances in cellulose ester performance and application”, Progress in Polymer Science, Vol.26, No.9, pp.1605–1688 (2001).
- 2) “Cellulose Acetates: Properties and Applications”, Ed. P. Rustemeyer, (2004) Wiley.
- 3) Y. Nishio, “Material Functionalization of Cellulose and Related Polysaccharides via Diverse Microcompositions”, Advances in Polymer Science, Vol.205, pp.97–151 (2006).
- 4) K. Sugimura, Y. Teramoto and Y. Nishio, in “Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials”, Eds. S. Kobayashi and K. Müllen, pp.339–347 (2015) Springer.
- 5) Y. Nishio, Y. Teramoto, R. Kusumi, K. Sugimura and Y. Aranishi, “Blends and Graft Copolymers of Cellulosics”, (2017) Springer.

- 6) Y. Miyashita, T. Suzuki and Y. Nishio, "Miscibility of cellulose acetate with vinyl polymers", *Cellulose*, Vol.9, No.3-4, pp.215-223 (2002).
- 7) T. Ohno, S. Yoshizawa, Y. Miyashita and Y. Nishio, "Interaction and scale of mixing in cellulose acetate/poly(*N*-vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate) blends", *Cellulose*, Vol.12, No.3, pp.281-291 (2005).
- 8) Y. Nishio and R. St. J. Manley, "Cellulose/Poly(vinyl alcohol) Blends Prepared from Solutions in *N,N*-Dimethylacetamide-Lithium Chloride", *Macromolecules*, Vol.21, No.5, pp.1270-1277 (1988).
- 9) Y. Nishio, T. Haratani, T. Takahashi and R. St. J. Manley, "Cellulose/Poly(vinyl alcohol) Blends: An Estimation of Thermodynamic Polymer-Polymer Interaction by Melting Point Depression Analysis", *Macromolecules*, Vol.22, No.5, pp.2547-2549 (1989).
- 10) J.-F. Masson and R. St. J. Manley, "Solid-State NMR of Some Cellulose/Synthetic Polymer Blends", *Macromolecules*, Vol.25, No.2, pp.589-592 (1992).
- 11) T. Kondo, C. Sawatari, R. St. J. Manley and D. G. Gary, "Characterization of Hydrogen Bonding in Cellulose-Synthetic Polymer Blend Systems with Regioselectively Substituted Methylcellulose", *Macromolecules*, Vol.27, No.1, pp.210-215 (1994).
- 12) T. Kondo and C. Sawatari, in "Cellulose Derivatives: Modification, Characterization, and Nanostructures (ACS Symposium Series, Vol.688)", Eds. T. J. Heinze and W. G. Glasser, pp.296-305 (1998) ACS Publications.
- 13) Y. Nishio, T. Haratani and T. Takahashi, "Miscibility and Orientation Behavior of Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl pyrrolidone) Blends", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.28, No.3, pp.355-376 (1990).
- 14) X. Zhang, K. Takegoshi and K. Hikichi, "High-resolution solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance study on poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) blends", *Polymer*, Vol.33, No.4, pp.712-717 (1992).
- 15) Y. Nishio, H. Suzuki and K. Sato, "Molecular orientation and optical anisotropy induced by the stretching of poly(vinyl alcohol)/poly(*N*-vinyl pyrrolidone) blends", *Polymer*, Vol.35, No.7, pp.1452-1461 (1994).
- 16) J. C. Seferis, in "Polymer Handbook (4th Edition), Volume 2", Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, pp.VI/571-582 (1999) Wiley.
- 17) L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", (1990) Hanser.
- 18) Y. Nishio, in "Cellulosic Polymers, Blends and Composites", Ed. R. D. Gilbert, pp.95-113 (1994) Hanser.
- 19) T. Ohno and Y. Nishio, "Molecular Orientation and Optical Anisotropy in Drawn Films of Miscible Blends Composed of Cellulose Acetate and Poly(*N*-vinylpyrrolidone-co-methyl methacrylate)", *Macromolecules*, Vol.40, No.9, pp.3468-3476 (2007).
- 20) T. K. Kwei, "The Effect of Hydrogen Bonding on the Glass Transition Temperatures of Polymer Mixtures", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, Vol.22, No.6, pp.307-313 (1984).